

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ. 1. МАСС-СПЕКТРЫ ОКТАЭТИЛПОРФИРИНАТОВ МЕДИ, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА

*А.А. Перов, ведущий научный сотрудник, Д.С. Лутохина, аспирант,
А.В. Бахтин, аспирант, Ю.М. Киселев, профессор
кафедра Аналитической химии им. И.П. Алимарины МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: darya_lutohina@mail.ru*

Масс-спектры октаэтилпорфиринов (ОЭП) меди, никеля, кобальта получены при ионизации электронами. Наибольшую интенсивность имеют молекулярные ионы с изотопными пиками и пиками, образующиеся при отрыве атомов водорода от порфиринового остова. Определены энергии появления некоторых ионов из ОЭП меди и его энергия ионизации. Для ОЭП меди получены масс-спектры электронной ионизации при температуре вплоть до 400°C, а также масс-спектры при энергиях ионизирующих электронов от 70 до 20 эВ. Энергия ионизации ОЭП меди составляет 6.8±0.2 эВ. Сделан вывод, что ОЭП меди, никеля и кобальта в газовой фазе устойчивы, по крайней мере, до 400°C.

Mass spectra of octaethylporphyrines of cobalt, nickel, copper with electron ionization were obtained. Molecular ions with isotope peaks and the peaks formed by separation hydrogen atoms from porphyrins core have maximum intensity. Appearance energies of some ions from OEP copper and its ionization energy have been determined. Electron ionization mass spectra at temperature up to 400°C and mass spectra at energies of ionizing electrons from 70 to 20 eV have been obtained for OEP copper. Ionization energy of OEP copper is 6.8±0.2 eV. It was concluded that OEP of copper, nickel, and cobalt in the gas phase are stable at least until 300°C.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, металлопорфирины, электронная ионизация, тонкопленочные сенсоры.

Key words: mass spectrometry, metalloporphyrins, electron ionization, gas sensors.

Макроциклические тетрапиррольные комплексы металлов или, иными словами, металлопорфирины (МП) – интенсивно изучающийся класс координационных соединений. Он интересен химикам и биологам с точки зрения фотосинтеза, катализа процессов внутриклеточного окисления, внутриклеточной дезактивации пероксида водорода и синглетного кислорода, образующегося при деструкции биологических объектов, и с других позиций [1, 2]. В последнее время МП привлекают внимание исследователей в качестве базовых пленочных материалов фотовольтаических приборов [3–6], газовых сенсоров [7–10], а также приборов микроэлектроники [11, 12].

Использование МП в качестве тонкопленочных сенсоров предполагает разнообразные способы получения пленочных покрытий, и, в первую очередь, через газовую фазу. Применение этого способа обусловлено летучестью МП, которая неоднократно рассматривалась, в том числе, масс-спектрометрически: методами химической ионизации, полевой ионизации и десорбции, ионизации электрораспылением, матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации – MALDI (см. например, [13]). Правда в таких работах ставились преимущественно задачи идентификации соединений, установления их строения в газовой фазе и проведения разнообразных ион-молекулярных реакций.

Для приготовления пленок МП, пригодных в качестве сенсоров, акцент должен быть поставлен на состоянии собственно МП в газовой фазе, на их термической стабильности и на оп-

ределении давления пара для установления оптимальных условий осаждения пленок различной толщины. Отметим, что в литературе вопрос о термической стабильности металлопорфиринов практически не разработан и слегка затрагивается лишь в препринте [14].

Именно эти вопросы и являются целью настоящего исследования, а первое сообщение данной серии касается изучения поведения октаэтилпорфиринов (ОЭП) кобальта, никеля, меди в масс-спектрометре при электронной ионизации.

Экспериментальная часть

В работе использовали высокоразрешающий масс-спектрометр MAT-731 (фирма Finnigan) с двойной фокусировкой. Изучаемые образцы помещали в стандартный тигель, изготовленный из золота. Масс-спектры регистрировали в условиях прямого ввода при энергии ионизирующих электронов 70 эВ и температуре в интервале 130–150°C, хотя молекулярные пики в спектре появляются уже при 50°C. Для ОЭП меди также были получены масс-спектры при температуре тигля вплоть до 400°C (максимально возможная температура для данной аппаратуры). Температура ионизационной камеры составляла 300°C.

Изучали поведение при нагревании ОЭП кобальта, никеля и меди.

В работе использовали октаэтилпорфирины кобальта, меди и никеля фирмы Aldrich. Чистота изученных металлопорфиринов в газовой фазе проверялась методом MALDI, традиционно применяемым к такого рода объектам в раз-

личных исследованиях (см., например, [10]), и установлено практическое отсутствие в газовой фазе посторонних примесей (не более 3%).

На рис. 1–3 представлены полученные масс-спектры, которые имеют одинаковые особенности. Так, максимальную интенсивность имеют пики молекулярных ионов. В этой области наблюдается группа пиков с разницей масс около 1 Да, которые являются либо изотопными пиками, либо образуются за счет отрыва атомов водорода, связанных с порфириновым кольцом. Расчетные изотопные распределения для соответствующих молекулярных ионов

согласуются с экспериментальными результатами.

Фрагментация возбужденных молекулярных ионов, кроме отрыва атомов водорода, связанных с порфириновым кольцом, происходит путем последовательного отрыва групп CH_3 от C_2H_5 , расположенных по периметру порфиринового кольца. В соответствии с числом групп C_2H_5 в исследуемых МП в масс-спектрах (рис. 1–3) наблюдается группа пиков, отличающихся по массе на 15 Да, которые повторяют структуру группы пиков в области молекулярного иона.

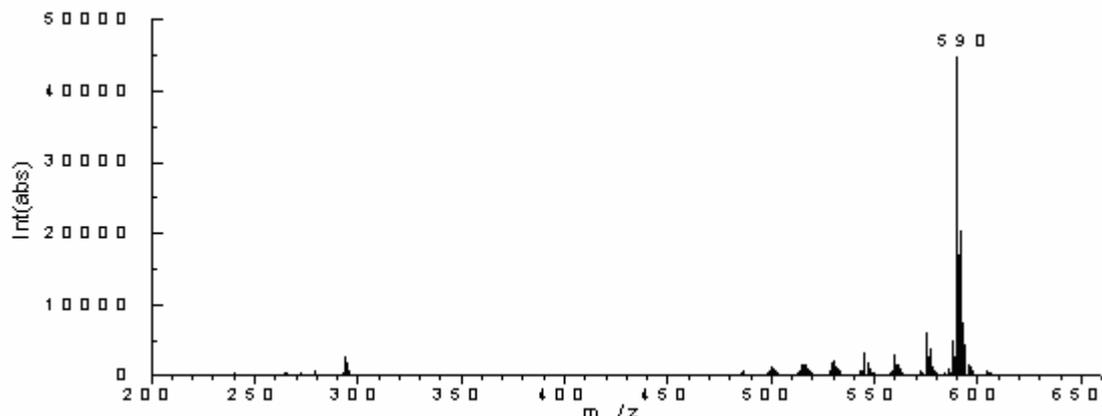


Рис. 1. Масс-спектр октаэтилпорфирина никеля при ионизации электронами с энергией 70 эВ.

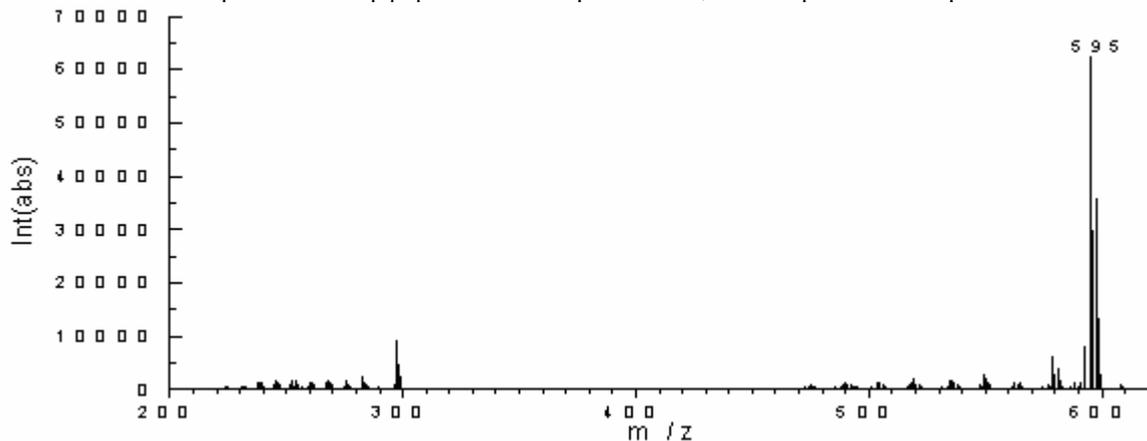


Рис.2. Масс-спектр октаэтилпорфирина меди при ионизации электронами с энергией 70 эВ.

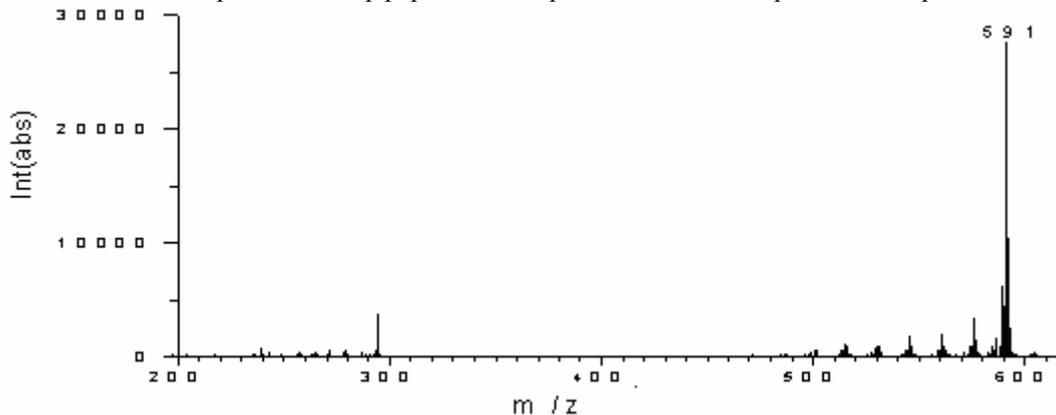


Рис. 3. Масс-спектр октаэтилпорфирина кобальта при ионизации электронами с энергией 70 эВ.

Группы пиков с $m/z < 300$, которые подобны группам пиков в области больших масс, относятся к двухзарядным ионным фрагментам. Сколько-нибудь интенсивных пиков фрагментов, соответствующих разрыву порфиринового кольца, не зарегистрировано. Как видно из приведенных масс-спектров, центральный атом металла в исходной молекуле МП не оказывает существенного влияния на характер фрагментации возбужденного молекулярного иона. Большая интенсивность молекулярного иона в масс-спектрах электронной ионизации, а также образование двухзарядного иона в изученных МП, в согласии с [1, 2], свидетельствует об устойчивости порфириновой структуры.

На примере ОЭП меди изучена зависимость вида масс-спектров от энергии ионизирующих электронов в ионном источнике и определены энергии появления некоторых ионов. Для калибровки шкалы энергий электронов использовали энергию ионизации азота N_2 [13]. Энергия ионизации ОЭП меди, оцененная таким образом, составила 6.8 ± 0.2 эВ. В работе [15] методом фотоэлектронной спектроскопии получена величина энергии ионизации ОЭП меди в газовой фазе, равная 6.31 эВ. Учитывая оценочный характер полученного нами значения

энергии ионизации ОЭП меди, согласие можно считать удовлетворительным. Мы оценивали также энергии появления (E) других фрагментов. Для фрагмента с $m/z = 584$ (образуется при отрыве от молекулярного иона группировки CH_3) $E = 10.0 \pm 0.2$ эВ. Для двухзарядного иона с $m/z = 297.5$ $E = 14.0 \pm 0.2$ эВ.

Поскольку интенсивность молекулярных ионов в масс-спектрах существенно превышает интенсивности ионов-фрагментов и в масс-спектрах отсутствуют фрагменты, соответствующие разрыву порфиринового кольца, можно говорить о высокой термической стабильности исследованных ОЭП.

Для ОЭП меди, использованного в качестве модельного, получены масс-спектры электронной ионизации при температуре тигля $400^\circ C$, максимально возможной для данной аппаратуры, а также масс-спектры при энергиях ионизирующих электронов от 70 до 20 эВ. При понижении энергии электронов до 20 эВ, а также при максимальной температуре в масс-спектре наблюдается только молекулярный ион металлопорфирина, что говорит об отсутствии пиролиза при этой температуре.

Работа поддержана РФФИ (проекты 08-03-00686, 09-03-01041).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Березин, Б. Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина / Б. Д. Березин. – М. : Наука, 1973. – 280 с.
 2. Березин, Б. Д. Металлопорфирины / Б. Д. Березин, Н. С. Ениколопян. – М. : Наука, 1988. – 159 с.
 3. Симон, Ж. Молекулярные полупроводники / Ж. Симон, Ж. Ж. Андре. – М. : Мир, 1998. – 379 с.
 4. Photoconductivity/dark conductivity studies of chlorogallium phthalocyanine thin films on iterdigitated microcircuit arrays / J. W. Pankow, C. Arbour, J. P. Dobelet, N. R. Armstrong // J. Phys. Chem. – 1993. – Vol. 97. – P. 8485–8488.
 5. Photosensitization of TiO_2 semiconductor with porphyrin / H. Mao [et al.] // J. Photochem. & Photobiol. A: Chemistry. – 1998. – Vol. 114. – P. 209–212.
 6. Tetrachelate porphyrin chromophores for metal oxide semiconductor sensitization: The effect of spacer length and anchoring group position / J. Rochford, D. Chu, A. Hagfeldt, E.A. Gallipini // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – Vol. 129. – P. 4655–4658.
 7. Metalloporphyrins as basic material for volatile sensitive sensors/ A. D'Amico [et al.] // Sens. Actuators B. – 2000. – Vol. 65, № 1. – P. 209–215.
 8. Salleh, A. M. Enriching the selectivity of metalloporphyrins chemicals sensors by means of optical technique / A. M. Salleh, M. Yahaya // Sensors Actuators B Chemical. – 2002. – Vol. 85. – P. 191–196.
 9. Газочувствительные свойства тонких пленок металлокомплексов этиопорфирина-II / М. А. Гольдштрах, Н. Н. Кононов, С. Г. Дорофеев, А. А. Ищенко // Журн. аналит. химии. – 2009. – Т. 64, № 12. – С. 1276–1280.
 10. Сравнительный анализ влияния фото- и термоактивации на сенсорные свойства пленок этиопорфирина кобальта (II) / М. А. Гольдштрах, Н. Н. Кононов, Ю. М. Киселев, С. Г. Дорофеев, А. А. Ищенко // Журн. физ. химии. – 2009. – Т. 83, № 10. – С. 1960–1962.
 11. Length and temperature dependence of electrical conduction through dithiolated porphyrins arrays / B. K. Kang [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 412. – P. 303–306.
 12. Hydrogen chemical ionization mass spectrometry of metalloporphyrins / R. P. Evershed, G. A. Wolff, G. J. Shaw, G. Ellington // Org. Mass Spectrom. – 2005. – Vol. 20, № 7. – P. 445–453.
 13. Mass spectrometric investigation of gallium and zirconium complexes with octaethylporphyrin and tetraphenylporphyrin / J. Witowska-Jarosz, L. Gorski, E. Malinowska, M. Jarosz // J. Mass. Spectrom. – 2002. – Vol. 37. – P. 1236–1240.
 14. Звездина, В. В. Вопросы атомной науки и техники / В. В. Звездина, Л. В. Опарин, Е. А. Виноградова. – М. : Ин-т атомной энергии им. И.В. Курчатова, 1981. – 321 с.
- Quantitative vibrational dynamics of iron in carbonyl porphyrins / S. Kitagawa, I. Morishima, T. Yonezawa, N. Sato // Inorg. Chem. – 1979. – Vol. 18. – P. 1345–1348.